



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Patentschrift

(10) DE 41 10 595 C 1

(51) Int. Cl. 5:

C 23 F 1/14

C 23 G 1/24

C 23 F 1/44

AM

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Thyssen Edelstahlwerke AG, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Thöne, Carl-Stefan, 8563 Schnaittach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DD	2 28 977 A3
GB	21 27 042
US	47 46 369

(54) Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffsichten auf Werkzeugoberflächen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffsichten von der Oberfläche von Werkzeugen. Kennzeichen der Erfindung ist, daß die Entschichtung in einer durch Komplexbildner stabilisierten Wasserstoffperoxid-Lösung durchgeführt wird, wobei als Komplexbildner Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat oder Natrium-Gluconat verwendet wird.

DE 41 10 595 C 1

DE 41 10 595 C 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten, wie TiN-, TiAlCN-, TiCN- und CrN-Schichten, z. B. auf Werkzeugen für eine anschließende PVD- (Plasma-Vacuum-Deposition) bzw. CVD-Wiederbeschichtung.

Hartstoffschichten, wie TiN oder TiAlCN, erhöhen in beträchtlichem Maße die Standzeiten von spanenden sowie formgebenden Werkzeugen. Dennoch müssen die Werkzeuge bedingt durch den Verschleiß der Schicht danach entweder verworfen oder einer aufwendigen und daher teuren Konditionierung zur Wiederbeschichtung unterzogen werden. Im letzteren Fall besteht u. U. das Problem der Maßtoleranz, die durch Mehrfachbeschichtungen leicht überschritten wird: Fehlbeschichtete Werkzeuge müssen ebenfalls für die Neubeschichtung in langwierigen und kostspieligen Arbeitsschritten vorbereitet werden. Oftmals haben diese Prozeduren einen negativen Einfluß auf die Oberflächenbeschaffenheit der Werkzeuge durch Rauhigkeitsverhöhung und Kantenverrundung.

In einigen Fällen kann ein Wechsel der Hartstoffschicht sinnvoll sein, wenn ein anderer Schichttyp hinsichtlich seiner Materialeigenschaften Vorteile bietet. Die Umstellung auf einen neuen Schichttyp ist bisher nur an neuen Werkzeugen wirtschaftlich, weil die Aufbereitung der gebrauchten Werkzeuge zu arbeits- und kostenaufwändig ist.

Bei einem bekannten Verfahren (DD 22 89 77 A3) werden Titanitrid-Schichten mit einer heißen Wasserstoffperoxid-Lösung in einem elektrisch beheizbaren Behälter von der Werkstückoberfläche abgelöst. Nach einem anderen Verfahren (GB 21 27 042) wird ein Titanitridfilm mit 70°C heißer wäßriger Salpetersäure von der Oberfläche eines Gegenstands aus rostfreiem Stahl abgelöst. Schließlich war es auch bekannt (US 47 46 369) mit einer 20 bis 55°C warmen Wasserstoffperoxid-Lösung Wolframkarbid von Metalloberflächen abzulösen.

Nach bisheriger Praxis waren fehlbeschichtete bzw. wiederzubeschichtende Werkzeuge und Funktionsteile entweder unbrauchbar oder wurden durch Nachschliff, Strahlen mit Trocken- oder Naß-Strahlmitteln und/oder Nachpolitur in einen wiederbeschichtungsfähigen Zustand versetzt. Bei diesen Behandlungsmethoden mußte ein Abtrag des Grundmaterials in Kauf genommen werden. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht in den hohen Arbeitskosten.

Ein optimales Verfahren zur Entschichtung von TiX- (X = N, CN, AlCN) sowie von CrN-beschichteten Werkzeugen soll folgenden Anforderungen gerecht werden:

1. Universelles Entfernen aller oben angeführten Hartstoffschichten, unabhängig vom Grundmaterial des Werkzeugs;
2. Wirtschaftlichkeit hinsichtlich Verbrauch, Arbeitsaufwand, Prozeßdauer, Entsorgungskosten etc.;
3. Umweltverträglichkeit, insbesondere keine Abwasserschädigung;
4. kurze Behandlungszeit;
5. schonende Behandlung, d. h. es soll kein negativer Einfluß auf die Substratoberfläche bzw. Grundmaterial ausgeübt werden, wie Aufrauhung, Korrosion, Abtrag wie Kantenverrundung etc.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, verschlissene oder fehlerhafte Hartstoffschichten ohne nachteilige Veränderung der originären Oberflächenbeschaffenheit des Werkzeugs zu entfernen und somit eine Wiederbeschichtung dieses Werkzeugs unter Beachtung der vorgenannten Anforderungen in den Punkten 1. bis 5. zu ermöglichen.

Diese Aufgabe wird mit Hilfe der Maßnahme des Anspruchs 1. gelöst: Hartstoffsbeschichtete Werkzeuge, deren abgenutzte und evtl. zusätzlich verrostete Oberflächen gereinigt werden sollen, werden demnach in eine stark oxidierende Wasserstoffperoxid-Lösung eingebracht, der man z. B. als Komplexbildner Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat zugibt.

Es ist bekannt, daß Titan durch Wasserstoffperoxid zum wasserunlöslichen Titandioxid oxidiert wird, das als zusammenhängende Oxidhaut das Titan vor weiterer Oxidation schützt. Titandioxid wird aber durch konzentrierte Schwefelsäure über Titandisulfat in das wasserlösliche Titanperoxidsulfat umgewandelt, und somit geht Titan vollständig in Lösung.

Weiterhin ist bekannt, daß die oxidierende Wirkung von Wasserstoffperoxid in saurer Lösung wesentlich größer ist als in basischer (Normalpotential in saurer Lösung: 1,776 V; in basischer Lösung: 0,878 V).

Es wurde nun gefunden, daß sich Hartstoffschichten, wie TiN, TiCN, TiAlN und CrN, als Einlagerungsverbindungen chemisch sehr ähnlich verhalten. So geht das Titan der TiN-Schicht bei Einwirkung einer schwefelsauren 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung vollständig als Titanperoxidsulfat in Lösung, während Stickstoff gasförmig freigesetzt wird. Weiterhin wurde festgestellt, daß durch Zugabe eines Komplexbildners zu einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung eine vollständige Entschichtung erzielt wird. Folgende Komplexbildner wurden mit Erfolg eingesetzt:

Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat

Natrium-D-Gluconat.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Komplexbildnung mit Kalium-Natrium-Tartrat die Entschichtungsreaktion zwar in höherem Maße beschleunigt als im Falle des Gluconats, jedoch kann die Zeitdifferenz durch eine Konzentrationserhöhung des kostengünstigeren Gluconats ausgeglichen werden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Geschwindigkeit der Entschichtungsreaktion von folgenden Parametern abhängig ist:

- 1) Wahl des Komplexbildners:

Die Komplexbildungskonstante ist ausschlaggebend für das chemische Gleichgewicht, bzgl. Hin- und

Gegenreaktion, und damit zugleich für den Grad der Komplexierung und ist elementspezifisch;

2) Prozeßbad-Temperatur:

Mit einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 50°C läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit enorm steigern (Faktor 7);

3) Konzentration:

Die Wasserstoffperoxid-Konzentration hat ebenfalls einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit; je höher diese ist, desto schneller vollzieht sich der Entschichtungsprozeß; dabei ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Konzentration überproportional.

4) Stückzahl der zu entschichtenden Werkzeuge:

Hier spielt die eingetragene TiN-Oberfläche eine wesentliche Rolle beim Entschichtungsprozeß; wird eine bestimmte Anzahl qm/l Badlösung überschritten, führt die exotherme Reaktion zur Aufheizung der Lösung und letztendlich zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion;

5) Schichtdicke:

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet folgende Vorteile:

- Für die Entschichtung von Werkzeugen, die mit den marküblichen Hartstoffschichten, wie TiN, TiCN, TiAlN oder CrN, beschichtet sind, ist nur ein einziges Prozeßbad erforderlich;
- Die Prozeß-Chemikalien sind kostengünstig, weil technische Qualitäten vollkommen ausreichbar für die Entschichtung sind;
- Eine aufwendige Nachbehandlung der entschichteten Werkzeuge durch Schleifen oder Polieren ist nicht erforderlich; die Teile befinden sich nach der naßchemischen Behandlung direkt in einem wiederbeschichtbaren Zustand;
- Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat besitzt keine abwassertechnische Relevanz, da es auch im Sinne der Gefahrstoff-Verordnung keine giftige Chemikalie ist und somit keiner Wassergefährdungsklasse zugeordnet ist;
- Die Behandlungszeiten lassen sich durch einfache Maßnahmen effektiv verkürzen, z. B. durch eine Temperaturerhöhung auf 50°C bei einer Schichtdicke von 2 µm auf weniger als 1 h;
- Keine Aufrauhung sowie kein Abtrag der Substratoberfläche, kein korrosiver Angriff des Grundmaterials;
- Geringer apparativer Aufwand.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist gleichzeitig ein Reinigungseffekt verbunden, der auf den oxidativen Abbau von Harzen, Fetten, Ölen (auch Ölkohle) und Wachsen beruht. Silicon-Öle und Schleifpasten-Rückstände werden ebenfalls von der Substratoberfläche beseitigt.

Die Badüberwachung ist einfach in der Durchführung. Sie besteht in der Bestimmung der momentanen Wasserstoffperoxid-Konzentration oder Aktivität und kann wahlweise qualitativ durch Schnellanalyse sowie quantitativ wie folgt durchgeführt werden.

a.) qualitativ:

Man gibt zu einer Entschichtungs-Lösung einige Tropfen einer einmolaren Kaliumpermanganat-Lösung. Verschwindet die Violettfärbung schnell und unter heftiger Gasentwicklung, ist die Aktivität des Bades stark bis sehr stark; verfärbt sich die Kaliumpermanganat-Lösung dagegen nur braun (Bildung von Brauneisen), so ist die Aktivität nur noch schwach. Eine bleibende Violettfärbung zeigt die vollständige Erschöpfung des Entschichtungsbauens an.

b.) quantitativ:

25 ml Entschichtungslösung werden auf 250 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 25 ml aus dieser Lösung wiederum dienen als Titrationsvorlage und werden mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Die Vorlage wird gegen eine 0.1 molare Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Der Äquivalenzpunkt ist beim Umschlagen der Violettfärbung zur farblosen Lösung erreicht. 1 ml Kaliumpermanganatlösung entsprechen dabei 1.701 mg Wasserstoffperoxid.

Liegt eine genügende Wasserstoffperoxid-Konzentration vor, kann das Entschichtungsbad durch Zugabe von Komplexbildner nachgeschärf't werden.

Das Verfahren kann auf alle Werkzeuge, z. B. Fräser, Schneidräder, Stempel, Tiefziehwerkzeuge, Kunststoff-Umformplatten, angewandt werden, deren Grundmaterial kein Titan als Legierungsbestandteil enthält. Die Anwendung kann ebenso auch auf die Entfernung von z. B. TiN-Spiegeln auf Gläsern ausgedehnt werden.

Galvanisch aufgebrachte Kupferschichten lassen sich gleichermaßen wie Aufschweißungen von Buntmetallen allgemein nach diesem Verfahren bis zur vollständigen Freilegung der Substratoberfläche problemlos entfernen.

Nach dieser Methode können ebenfalls Entrostungen bzw. Entzunderung korrodiertener Werkzeuge vorgenommen werden. In diesem Fall ist eine deutliche Erhöhung der Komplexbildner-Konzentration ratsam.

Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat kann anstelle von den bisher gebräuchlichen, aber abwassertechnisch sehr problematischen Komplexbildnern wie die Aminopolycarbonsäuren EDTA und NTA zur Wasserenthärtung mit Erfolg eingesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

5 Probestäbe aus HSS (Werkstoff-Nr. 1.3207, Feinschliff, $80 \times 10 \times 5$ mm) wurden TiN-beschichtet (2–3 μm) und anschließend jeweils in einer Kristallizerschale mit 100 ml Entschichtungslösung gegeben.

Die Lösung wurde aus 100 ml Wasserstoffperoxid angesetzt, in das 0,1 n (2,82 g) Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat eingerührt wurde. Die Entschichtung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurde die Zeitabhängigkeit der Entschichtungsreaktion von der Konzentration des Wasserstoffperoxid untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 mitgeteilt.

10

Diskussion der Versuchsergebnisse

1) Zeitabhängigkeit

Die Geschwindigkeit der Entschichtungsreaktion hängt im starken Maße von der Wasserstoffperoxid-Konzentration ab. Sie erstreckt sich ca. 12 h bei 30%iger H_2O_2 -Lösung bis zu 28 h bei 10%iger H_2O_2 -Lösung. Wie die Auftragung der Wasserstoffperoxid-Konzentration gegen die Zeit verdeutlicht, nimmt die Entschichtungsdauer mit H_2O_2 -Konzentrationen größer als 30% exponentiell ab.

20

2) Rauhigkeit der Substratoberfläche

Die Rauhigkeitsmessungen an den Probestab-Oberflächen wurden an einem Rauhtiefenmesser der Marke PERTHOMETER vorgenommen und erfolgten vor der Beschichtung und nach der Entschichtung. Zum Vergleich wurden der RA-Wert (Mittelrauheitswert) und der RZ-Wert (gemittelte Rauhtiefe) herangezogen.

Aus dem Vergleich der gemittelten Rauhtiefen ergab sich eine minimale Differenz, die innerhalb der Meßgenauigkeit des Rauhtiefenmessers liegt, vor dem Beschichten: RA = 0,033 μm ; RZ = 0,247 μm ; nach dem Entschichten: RA = 0,038 μm , RZ = 0,292 μm .

Ein Grundmaterialabtrag sowie korrosiver Angriff der Substratoberfläche ist nach diesen Maßergebnissen auszuschließen.

30

Beispiel 2

5 Probestäbe aus HSS (Werkstoff-Nr. 1.3207, Feinschliff, $80 \times 10 \times 5$ mm) wurden TiN-beschichtet (2–3 μm) und anschließend jeweils in eine Kristallizerschale mit 100 ml Entschichtungslösung gegeben.

Die Lösung wurde aus 100 ml 30%igem Wasserstoffperoxid angesetzt, in das Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat in jeweils unterschiedlicher Konzentration eingerührt wurde. Die Entschichtung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurde die Zeitabhängigkeit der Entschichtungsreaktion von der Konzentration des Komplexbildners untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 aufgelistet.

40

Diskussion der Versuchsergebnisse

1) Zeitabhängigkeit

Die Zeitabhängigkeit der Entschichtungsreaktion von der Komplexbildner-Konzentration war nicht so stark wie von der des Wasserstoffperoxides. Dies drückte sich im wesentlichen in der weitaus kürzeren Zeitspanne aus, die zwischen der Entschichtung mit 0,1-molaren und der zehnfachen Komplexbildner-Konzentration lag, ca. 4 h.

50

2) Rauhigkeit der Substratoberfläche

Eine Erhöhung der Komplexbildner-Konzentration hatte keinen Einfluß auf die Qualität der Probestab-Oberfläche. Rauhigkeitswerte vor dem Beschichten und nach der Entschichtung waren nahezu identisch. Auch hier fand kein meßbarer Abtrag oder korrosiver Angriff des Grundmaterials statt.

55

Beispiel 3

5 Probestäbe aus HSS (Werkstoff-Nr. 1.3207, Feinschliff, $80 \times 10 \times 5$ mm) wurden TiCN-beschichtet (ca. 1,5 μm) und anschließend jeweils in eine Kristallizerschale mit 100 ml Entschichtungslösung gegeben.

Die Lösung wurde aus 100 ml 30%igem Wasserstoffperoxid angesetzt, in das Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat in 1,0 (28,2 g) bzw. 0,3-molärer (8,46 g) Konzentration eingerührt wurde. Die Entschichtung wurde bei unterschiedlichen Badtemperaturen durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurde die Zeitabhängigkeit der Entschichtungsreaktion von der Badtemperatur untersucht. Ergebnisse sind aus Tafel 3 zu entnehmen.

65

Diskussion der Versuchsergebnisse

1) Zeitabhängigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich durch Erhöhung der Badtemperatur um bis zu Faktor 7 steigern, so daß der Entschichtungsprozeß weniger als 1 h in Anspruch nahm.

2) Rauigkeit der Substratoberfläche

Auch unter diesen Konditionen war eine negative Beeinflussung der Substratoberfläche an gemessenen RA- und RZ-Werten nicht nachzuweisen.

Beispiel 4

1 Probestab aus HSS (Werkstoff-Nr. 1.3343, Feinschliff, $80 \times 5 \times 5$ mm) wurde TiN-beschichtet (ca. $2,5 \mu\text{m}$) und anschließend in eine Kristallisierschale mit 100 ml Entschichtungslösung gegeben.

Die Lösung wurde aus 100 ml 30%igem Wasserstoffperoxid angesetzt, in das Natrium-Gluconat in 3,0-molarer (65,4 g) Konzentration eingerührt wurde. Die Entschichtung wurde bei einer Badtemperatur von 50°C durchgeführt.

Die Entschichtungsdauer betrug 44 min., eine Oberflächen-Aufrauhung durch Abtrag oder korrosiven Angriff des Grundmaterials konnte anhand der gemessenen Rauigkeitswerte nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Beispiele 1 bis 4

Eine signifikante Beschleunigung der Entschichtungsreaktion läßt sich über eine Erhöhung der Prozeßbad-Temperatur erreichen. Den gleichen Effekt bewirkt – wenn auch nicht so ausgeprägt – eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration. Aus Gründen der Arbeitssicherheit ist vom Einsatz von Konzentrationen > 50% abzuraten. Der Einfluß seitens der Komplexbildner-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist schwächer einzustufen. Komplexbildungskonstante und Zahl der möglichen koordinativen Bindungen (zum Metall-Ion) des jeweiligen Komplexbildners kommt dagegen eine größere Bedeutung zu.

Beispiel 5

Ein TiN-beschichteter Wälzfräser (HSS, Durchmesser 100 mm, Höhe 200 mm, Schichtdicke: 10–20 μm) wurde in einer PE-Kunststoffwanne mit einer Lösung aus 2000 ml Wasserstoffperoxid (30%) und 169,2 g (0,3-molar) Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat überdeckt. Die Lösung wurde dabei mit Hilfe einer Silicon-Heizmatte und einem Heizregler auf 50°C thermostatisiert. Nach ca. 7 h war der Fräser vollständig entschichtet und stand für eine Wiederbeschichtung nach entsprechender Spülung und Trocknung bereit.

Beispiel 6

330 Stabmesser (HSS, $100 \times 7 \times 7$, TiN-beschichtet, Schichtdicke: 2 m) wurden in einer Lösung von 3500 g Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat in 35 l Wasserstoffperoxid (30%) entschichtet. Das Bad wurde mittels Heizmatte auf 50°C temperiert. Die Entschichtungsdauer betrug knapp 3 h.

Tafel 1

Abhängigkeit der Entschichtungsdauer von der Wasserstoffperoxid-Konzentration ($2,82 \text{ g} = 1,0 \text{ mol/l KNaT}$ auf 100 ml H_2O_2 , $T = 20^\circ\text{C}$)

Probestab	$^\circ\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (Gew.-%)	Rauigkeit RA*	RA	RZ*	RZ	Zeit (h)
1	10	0,07	0,04	0,36	0,48	28,12
2	15	0,21	0,04	0,75	0,49	21,21
3	20	0,09	0,05	0,46	0,41	15,47
4	25	0,06	0,05	0,42	0,62	13,09
5	30	0,15	0,09	0,74	0,61	12,31

Tafel 2

Abhängigkeit der Entschichtungsdauer von der Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat-Konzentration
(MG = 282 g/mol; 100 ml 30%iges H₂O₂, T = 20°C)

	Probestab	¹ C(KNaT) ¹ (mol/l)	Rauhigkeit RA [*]	RA	RZ [*]	RZ	Zeit (h)
10	1	0,1	0,02	0,04	0,19	0,31	12,65
	2	0,2	0,04	0,04	0,30	0,31	9,38
	3	0,4	0,04	0,03	0,32	0,25	10,03
	4	0,7	0,02	0,05	0,20	0,34	8,51
	5	1,0	0,03	0,03	0,22	0,25	9,00

(RA^{*} bzw. RZ^{*} = Rauhigkeitswerte vor Be- und Entschichtung gemessen)
¹ C(KNaT) = Konzentration des Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat-Komplexbildners

Tafel 3

Abhängigkeit der Entschichtungsdauer von der Bad-Temperatur (0,3 bzw. 1,0 mol/l KNaT auf 100 ml 30%igem H₂O₂)

	Probestab	Bad-Temp. (°C)	Rauhigkeit RA [*]	RA	RZ [*]	RZ	Zeit (h)	C(KNaT) (mol/l)
25	1	52	0,02	0,04	0,19	0,31	0,96	1,0
	2	33	0,04	0,04	0,30	0,31	3,72	1,0
	3	51	0,04	0,03	0,32	0,25	1,22	0,3
	4	40	0,02	0,05	0,20	0,34	3,32	0,3
	5	32	0,03	0,03	0,22	0,25	5,43	0,3

(RA^{*} bzw. RZ^{*} = Rauhigkeitswerte vor Be- und Entschichtung gemessen)

Patentansprüche

1. Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten von der Oberfläche von Werkzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß die Entschichtung in einer durch Komplexbildner stabilisierten Wasserstoffperoxid-Lösung durchgeführt wird, wobei als Komplexbildner Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat oder Natrium-Gluconat verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entschichtungsdauer durch Erhöhung der Badtemperatur, Verwendung höherer Wasserstoffperoxid-Konzentration > 30% und höheren Konzentrationen an Komplexbildnern erheblich herabgesetzt werden, so daß bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 2 µm die Entschichtung weniger als 1 h benötigt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Temperierung der Entschichtungsbäder Silicon-Heizmatten mit einer Leistung von 30 W/dm² auf den Wannenboden verlegt werden.